

DETERMINACION DE LA ENERGIA DE DISOCIACION HOMOLITICA DE LA UNION O-H EN EL 2,3,5,6-TETRAMETIL-4-METOXIFENOL

M.E.J. CORONEL y A.J. COLUSSI

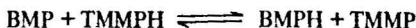
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
Universidad Nacional de Mar del Plata. Funes 3350.
7600 Mar del Plata.

SUMMARY: 2,3,5,6-Tetramethyl-4-methoxyphenol (TMMPH) was synthesized and the corresponding phenoxyl radical (TMMP) was recorded by means of electron spin resonance spectrometry. The actual and the computer-simulated spectra were in accordance. The equilibrium $\text{TMMPH} + \text{BMP} \rightleftharpoons \text{TMMP} + \text{BMPH}$ (BMPH: 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol) was monitored by ESR and ΔH was derived: -1.84 ± 0.07 Kcal/mol, from ten measurements of the equilibrium constant. The O-H bond dissociation energy of TMMPH was found to be 78.01 ± 0.08 Kcal/mol.

RESUMEN: Se sintetizó 2,3,5,6-tetrametil-4-metoxifenol (TMMPH) a partir del cual se obtuvo el radical fenoxilo TMMP y su registro mediante espectrometría de resonancia de espín electrónico (REE). El espectro experimentalmente obtenido mostró concordancia con el simulado por computadora. El equilibrio $\text{TMMPH} + \text{BMP} \rightleftharpoons \text{TMMP} + \text{BMPH}$ (BMPH: 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol) fue registrado con REE y se calculó al ΔH : -1.84 ± 0.07 Kcal/mol, a partir de diez mediciones de la constante de equilibrio. Se encontró un valor de 78.01 ± 0.08 Kcal/mol para la energía de disociación homolítica de la unión O-H en el TMMPH.

INTRODUCCION:

La determinación de la energía de disociación homolítica de la unión O-H fenólica (EDH O-H) puede ser llevada a cabo con monitoreo de radicales en solución, en fenoles estéricamente impedidos que originan radicales fenoxilo persistentes. En una publicación previa (1) se determinó la EDH O-H del 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol (BMPH), midiendo las concentraciones de radicales en equilibrio entre sí y con los fenoles precursores, con técnica de resonancia de espín electrónico (REE). En el presente caso, este tipo de medición fue aplicado al equilibrio.



donde TMMPH y TMMP son, respectivamente, el 2,3,5,6-tetrametil-4-metoxifenol (Figura 1, compuesto I) y su radical fenoxilo derivado (Figura 1, compuesto II). De esta manera se arriba al cálculo directo de la constante de equilibrio (K) y del ΔH de la reacción, asumiendo que el cambio entrópico es despreciable. (1,2).

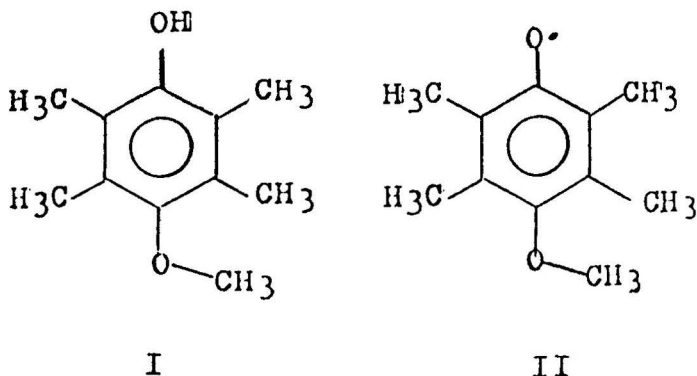


FIGURA 1

MATERIALES Y METODOS

La síntesis de TMMPH fue llevada a cabo mediante un procedimiento ya descrito (3), utilizando duroquinona y trimetilfosfito (Aldrich). El producto final fue adicionalmente recristalizado de n-hexano (Carlo Erba) y su pureza fue probada mediante cromatografía gaseosa en columna de Silar 10 c 10%, sobre Gas Chrom Q 100 - 120, en un cromatógrafo de gases Tracor 560. El BMPH fue obtenido comercialmente (Aldrich) y recristalizado de tolueno (Carlo Erba) antes de ser utilizado.

Los espectros de REE fueron registrados con un espectrómetro Bruker ER 200 D, en benceno (Carlo Erba) previamente destilado y anhidro.

La simulación de espectros de REE se llevó a cabo con un programa ESR-SIM (4), estimando el valor de las interacciones de contacto de Fermi mediante el procedimiento de juicio y error.

La generación de radicales libres se realizó a partir de los fenoles precursores en solución bencénica, mediante abstracción de hidrógeno con radical galvinoxilo (G), obtenido comercialmente (Aldrich), en concentración previamente determinada. Las soluciones de trabajo, de volumen final aproximado de 120 μ l, se obtuvieron directamente en tubos de vidrio para REE, conectados a un robinete para evacuación de gases. El aire fue extraído mediante congelamiento y evacuación con bomba de vacío y posterior rellenado con nitrógeno. El lento decaimiento del radical BMP fue tomado en cuenta para corregir las alturas de línea medidas por extrapolación a tiempo cero (5).

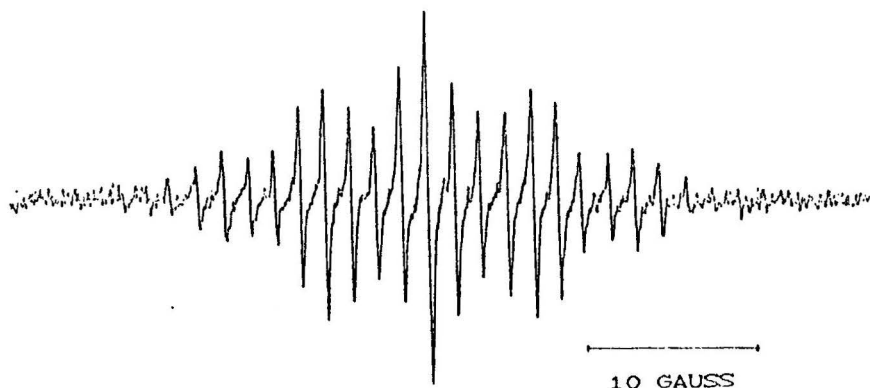


FIGURA 2.

Espectro de REE experimental del radical TMMP

RESULTADOS

Espectro de REE del radical TMMP

El radical TMMP obtenido muestra un registro de REE compatible con la existencia de tres grupos de protones equivalentes, según se explica a continuación. Por comparación con el espectro simulado más probable (Figura 3) existe interacción de contacto de valor estimable con sólo dos de estos grupos: los dos metilos en posición orto respecto de la función fenólica componen un grupo de seis protones equivalentes, $a_H = 7.70$ Gauss y los dos metilos de posición meta constituyen el otro conjunto de seis protones equivalentes, $a_H = 1.92$ Gauss. Un tercer grupo está formado por los tres protones del metoxilo en posición para, cuyo valor de interacción de contacto es cercano a cero ($a_H < 0.1$ Gauss). La escasa o nula interacción de este último grupo se debe a la obligada ubicación espacial del metoxilo, el cual, debido al impedimento estérico provocado por los grupos metilo vecinos en el núcleo aromático, no permite el solapamiento de los orbitales δ del anillo con los electrones de tipo p no compartidos del oxígeno (6). En el espectro simulado, con los dos valores de interacción hiperfina indicados, se obtienen 25 líneas. En el espectro experimental pueden contarse con facilidad 21 líneas, con similar distribución de intensidades, porque quedan disimuladas en el ruido de la línea de base del espectro las dos primeras de cada extremo, en razón de su baja intensidad.

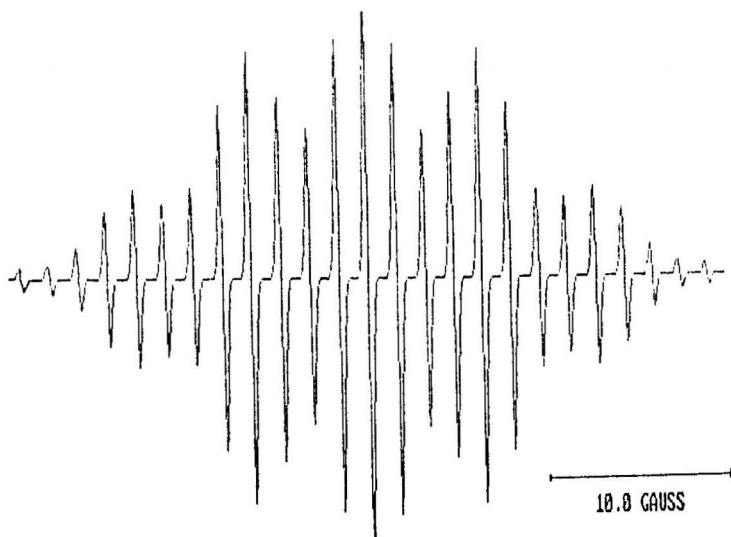


FIGURA 3

Espectro de REE simulado del radical TMMP

Determinación de la constante de equilibrio y ΔH de la reacción.

La simplicidad y exactitud del procedimiento realizado reside en: a) la absorción de hidrógeno cuantitativa a partir de los fenoles llevada a cabo por el radical galvinoxilo:



siendo G un radical obtenido en forma pura y por lo tanto fácilmente cuantificable, lo cual elimina la necesidad de calibración y de integración de áreas para la determinación de las concentraciones absolutas de los radicales; b) la relativa persistencia de los radicales fenoxilo estéricamente impedidos y c) la dependencia logarítmica de ΔH respecto de K: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \cong \Delta H = -RT \ln K$.

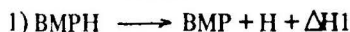
La Tabla I muestra los resultados obtenidos para K y ΔH en un total de diez mediciones. El valor promedio hallado fue: $\Delta H = -1.84 \pm 0.07$ Kcal/mol, con el cual pudo calcularse el valor de la EDH O-H del TMMPH: 78.01 ± 0.08 Kcal/mol, a partir del dato previo de EDH O-H del BMPH, como se demuestra a continuación.

TABLA 1

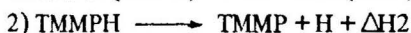
BMPH (mol/l)	TMMPH (mol/l)	BMP (mol/l)	TMMP (mol/l)	K	T (K)	ΔH_r (Kcal/mol)
8.0×10^{-1}	3.5×10^{-2}	1.2×10^{-4}	1.6×10^{-4}	29.5	293	-1.97
8.0×10^{-1}	7.0×10^{-2}	7.9×10^{-5}	2.1×10^{-4}	22.1	293	-1.80
5.8×10^{-1}	5.0×10^{-2}	8.5×10^{-5}	2.0×10^{-4}	27.4	290	-1.91
5.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	5.3×10^{-5}	2.3×10^{-4}	21.6	293	-1.79
5.0×10^{-1}	8.8×10^{-2}	6.0×10^{-5}	2.2×10^{-4}	21.1	292	-1.77
4.0×10^{-1}	1.1×10^{-1}	4.2×10^{-5}	2.4×10^{-4}	22.2	292	-1.80
2.0×10^{-1}	1.6×10^{-1}	1.6×10^{-5}	2.7×10^{-4}	20.7	293	-1.76
2.0×10^{-1}	1.4×10^{-1}	1.6×10^{-5}	2.7×10^{-4}	23.9	292	-1.84
2.0×10^{-1}	1.4×10^{-1}	1.5×10^{-5}	2.7×10^{-4}	24.7	292	-1.86
2.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}	1.9×10^{-5}	2.6×10^{-4}	27.3	293	-1.92

Concentraciones de radicales y sus fenoles precursores en equilibrio, para los diez valores de K medidos y sus ΔH_r derivados.

Por definición de EDH:



$$\text{EDH O-H (BMPH)} = \Delta H_1 = \Delta H_f(\text{BMP}) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{BMPH})$$



$$\text{EDH O-H (TMMPH)} = \Delta H_2 = \Delta H_f(\text{TMMP}) + \Delta H_f(\text{H}) - \Delta H_f(\text{TMMPH})$$

Restando ambas expresiones, miembro a miembro:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_f(\text{TMMP}) - \Delta H_f(\text{TMMPH}) - \Delta H_f(\text{BMP}) + \Delta H_f(\text{BMPH})$$

Reagrupando los términos:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_f(\text{TMMP}) + \Delta H_f(\text{BMPH}) - \Delta H_f(\text{TMMPH}) - \Delta H_f(\text{BMP})$$

que es la expresión del ΔH de la reacción:



Por lo tanto, $\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta H_r$, luego, $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_r$.

Siendo $\Delta H_1 = \text{EDH O-H (BMPH)} = 79.85 \text{ Kcal/mol (1)}$ y $\Delta H_r = -1.84 \text{ Kcal/mol}$, resulta:

$$\text{EDH O-H (TMMPH)} = 78.01 \text{ Kcal/mol.}$$

Para ilustrar los sucesivos pasos que se llevan a cabo en las determinaciones de la constante de equilibrio, en la Figura 4 se muestra la siguiente secuencia: a) espectro de REE del radical galvinoxilo; b) espectro de REE del radical BMP generado a partir de BMPH 0.2 M y G $2.84 \times 10^{-4} \text{ M}$; c) espectro de REE de los radicales BMP y TMMP en equilibrio entre sí y con los fenoles BMPH 0.2 M y TMMPH 0.14 M, concentración total de radicales: $2.84 \times 10^{-4} \text{ M}$, BMP; $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ y TMMP: $2.68 \times 10^{-4} \text{ M}$.

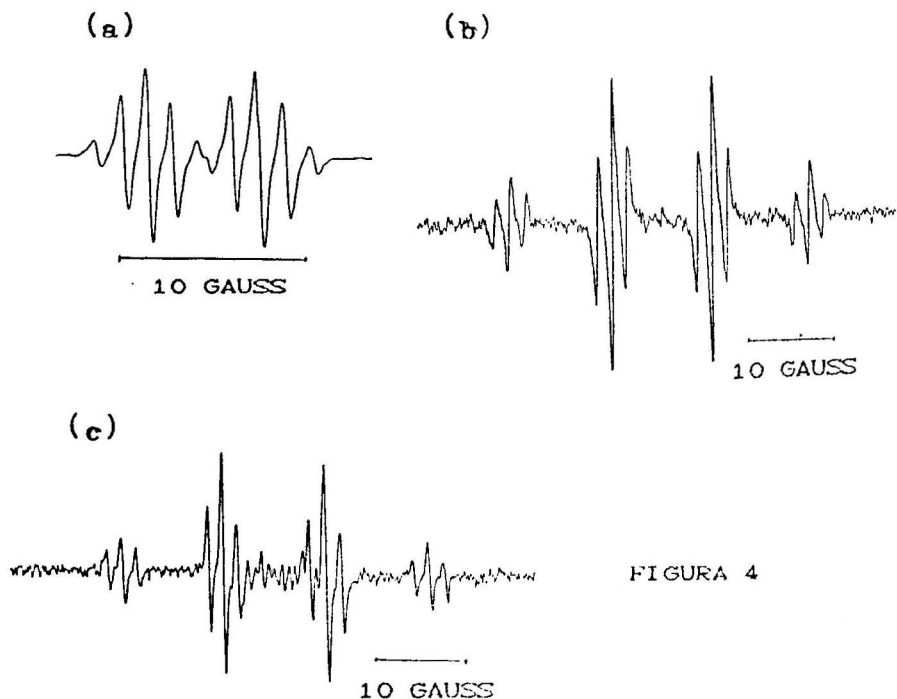


FIGURA 4

Registros de REE: (a) radical galvinoxilo; (b) radical BMP; (c) radicales BMP y TMMP en equilibrio.

REFERENCIAS

- 1.— M. E. J. Coronel, A. J. Colussi. **Int. J. Chem. Kinet.** **20**, 749 (1988).
- 2.— P. B. Ayscough, K. E. Russell. **Can. J. Chem.** **43**, 3039 (1965).
- 3.— F. Ramirez, E. H. Chen, S. Dershowitz. **J. Am. Chem. Soc.** **81**, 4338 (1959).
- 4.— ESR-SIM, by Ronald D. Mc Kelvey. Department of Chemistry, Univ. of Wisconsin-La Crosse. La Crosse, WI 54601, U.S.A.
- 5.— K. U. Ingold, "Free Radicals", J. K. Kochi, Ed. Wiley, N. York, 1973, Vol. 1, p. 37.
- 6.— G. W. Burton, T. Doba, E. J. Gabe, L. Hughes, F. L. Lee, L. Prasad, K. U. Ingold. **J. Am. Chem. Soc.** **107**, 7053 (1985).

Recibido: Noviembre 1991

Aceptado: Diciembre 1991